

08.09.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年 9月 9日

REC'D 23 OCT 2003

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-263087  
[ST. 10/C]: [JP2002-263087]

WIPO PCT

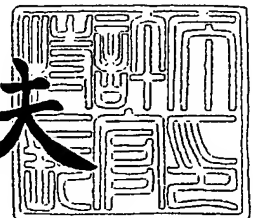
出 願 人  
Applicant(s): 出光石油化学株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3083251

【書類名】 特許願

【整理番号】 IDS1431A

【提出日】 平成14年 9月 9日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08L 23/12  
C08L 23/26  
C08L 51/06

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

    【氏名】 大西 陸夫

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

    【氏名】 野村 学

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

    【氏名】 藤本 征夫

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1

    【氏名】 藤村 剛経

【特許出願人】

    【識別番号】 000183657

    【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100086759

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 渡辺 喜平

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 013619

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0200132

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 変性プロピレン系重合体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(1)～(4)を満たす変性プロピレン系重合体。

(1) エチレン性二重結合及び極性基を同一分子内に含む化合物に由来する極性基部の含有量が、0.10～0.30ミリモル/g

(2) 135℃、テトラリン中で測定した極限粘度 ( $[\eta]_A$ ) が、0.8～3.0 dl/g

(3) 分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が、2.5超

(4) 分子量 ( $M_w$ ) が1万以下の成分量が、5重量%以下

【請求項2】 前記変性プロピレン系重合体の極限粘度 ( $[\eta]_A$ ) と、その原料であるプロピレン系重合体の、135℃、テトラリン中で測定した極限粘度 ( $[\eta]_S$ ) との比 ( $[\eta]_A/[\eta]_S$ ) が、0.2以上である請求項1に記載の変性プロピレン系重合体。

【請求項3】 前記エチレン性二重結合及び極性基を同一分子内に含む化合物が、不飽和カルボン酸及び/又はその誘導体である請求項1又は2に記載の変性プロピレン系重合体。

【請求項4】 プロピレン系重合体、ラジカル開始剤、及びエチレン性二重結合及び極性基を同一分子内に含む化合物を配合し、前記プロピレン系重合体の融点以上、180℃未満の温度で熔融混練することを含む請求項1～3のいずれか一項に記載の変性プロピレン系重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、変性プロピレン系重合体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

プロピレン系重合体に不飽和カルボン酸又はその無水物が付加した酸変性体及びその製造法は公知である。このような酸変性体の多くは、樹脂の改質を目的と

した分子量の低い高酸付加体である。従って、このままでは成形体として使用することができない。

一方、プロピレン系重合体の物性を保持し、かつ化学反応性を有する重合体を製造しようという試みも僅かながらなされている。

不飽和カルボン酸又はその無水物によるポリプロピレンの変性時に、10%程度副生し、物性に悪影響を及ぼす低分子量体を、①変性ポリプロピレンを溶媒へ溶解後、貧溶媒中で析出させる方法、又は②特定の溶媒で還流しながら抽出する方法により除去する技術が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。この技術は、低分子量体の副生が多い。

また、変性ポリプロピレンに対し、30倍量の多量のジケトン化合物を用い、120℃の高温で未反応の不飽和カルボン酸又はその無水物を除去する技術が開示されている（例えば、特許文献2参照。）。さらに、変性ポリプロピレンに対し、7倍量の多量のジケトンと芳香族炭化水素の混合溶媒を用い、90～110℃の高温で未反応の不飽和カルボン酸又はその無水物を除去する技術が開示されている（例えば、特許文献3参照。）。この二つの技術は、多量の溶媒を使用する欠点の他、高温で処理するため、変性ポリプロピレンが融着するおそれがある。

以上のように、物性に悪影響を及ぼす低分子量体が殆ど副生しない酸変性プロピレン系重合体の製造方法、未反応の不飽和カルボン酸又はその無水物を少量の溶媒を使用し、温和な条件で除去する方法、さらには酸付加量と樹脂特性（分子量、規則性等）のバランスを積極的に制御しようという検討は殆どなされていない。

### 【0003】

#### 【特許文献1】

特開昭63-90511号公報

#### 【特許文献2】

特開平2-185505号公報

#### 【特許文献3】

特開平4-202202号公報

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、樹脂特性に優れ、物性に悪影響を及ぼす低分子量体が殆ど副生されない変性プロピレン系重合体及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

上記目的を達成するため、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、重合体原料を、特定温度で熔融混練することが有効であることを見出し、本発明を完成させた。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の第一の態様によれば、下記(1)～(4)を満たす変性プロピレン系重合体が提供される。

(1) エチレン性二重結合及び極性基を同一分子内に含む化合物に由来する極性基の含有量が、0.10～0.30ミリモル/g

(2) 135℃、テトラリン中で測定した極限粘度 ( $[\eta]_A$ ) が、0.8～3.0dl/g

(3) 分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が、2.5超

(4) 分子量 ( $M_w$ ) が1万以下の成分量が、5重量%以下

## 【0007】

本発明の第二の態様によれば、プロピレン系重合体、ラジカル開始剤、及びエチレン性二重結合及び極性基を同一分子内に含む化合物を配合し、プロピレン系重合体の融点以上、180℃未満の温度で熔融混練することを含む上記の変性プロピレン系重合体の製造方法が提供される。

## 【0008】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の変性プロピレン系重合体について説明する。

本発明の変性プロピレン系重合体は、下記(1)～(4)を満たす。

(1) エチレン性二重結合及び極性基を同一分子内に含む化合物(変性剤)に由

来する極性基部の含有量が、0.10～0.30ミリモル/g

(2) 135℃、テトラリン中で測定した極限粘度 ( $[\eta]_A$ ) が、0.8～3.0 dl/g

(3) 分子量分布が、2.5超

(4) 分子量が1万以下の成分量が、5重量%以下

#### 【0009】

上記(1)において、極性基部の含有量が、0.10ミリモル/g未満になると、これを他の樹脂やフィラーと組み合わせて用いる場合、極性基の効果を十分に発見させるためにはその配分量を多くする必要が生じ、経済性が損なわれるとなる。一方、0.30ミリモル/gを超えると、色相が低下し、かつ製造時の生産安定性や分子量調節が困難となる。極性基部の含有量は、好ましくは、0.15～0.30ミリモル/gであり、より好ましくは、0.20～0.30ミリモル/gである。

尚、極性基部の含有量は、本発明の変性重合体をフィルム成形し、それを用いてフーリエ変換赤外吸収スペクトルを測定することにより算出することができる。

この極性基部を構成する変性剤については後述する。

#### 【0010】

上記(2)において、極限粘度 ( $[\eta]_A$ ) が、0.8 dl/g未満になると、単独又は他の樹脂やフィラーと組み合わせて用いる場合共に、力学物性の低下を引き起こしやすい。一方、3.0 dl/gを超えると、単独又は他の樹脂やフィラーと組み合わせて用いる場合共に、成形性の低下や成形体中のゲルの原因となる。極限粘度 ( $[\eta]_A$ ) は、好ましくは、0.9～2.5 dl/gであり、より好ましくは、1.0～2.0 dl/gである。

#### 【0011】

上記極限粘度 ( $[\eta]_A$ ) と、本発明の変性重合体の原料であるプロピレン系重合体の極限粘度 ( $[\eta]_S$ ) との比 ( $[\eta]_A / [\eta]_S$ ) は、好ましくは、0.2以上であり、より好ましくは、0.25以上である。この比が0.2未満になると、変性重合体の分子量分布が2.5以下になり易くなる。

尚、この比は、変性重合体の分子鎖の切断度合いを表しており、この比が大きい程、変性重合体の分子鎖が切断されていないことを意味する。

原料プロピレン系重合体については後述する。

#### 【0012】

上記(3)において、分子量分布( $M_w/M_n$ )が、2.5以下では、力学物性並びにフィルム・シート成形性の低下の原因となる。分子量分布は、好ましくは、2.8超であり、より好ましくは、3.0超である。ここで、 $M_w$ は、重量平均分子量を表し、 $M_n$ は、数平均分子量を表す。

#### 【0013】

この分子量分布( $M_w/M_n$ )は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により、下記の装置及び条件で測定したポリプロピレン換算の $M_w$ 及び $M_n$ より算出することができる。

(GPC測定装置)

カラム: TOSOGMHHR-H(S)HT

検出器: 液体クロマトグラム用RI検出器 WATERS 150C

(測定条件)

溶媒: 1, 2, 4-トリクロロベンゼン

温度: 145℃

流速: 1.0ミリリットル

試料濃度: 2.2mg/ミリリットル

注入量: 160マイクロリットル

検量線: Universal Calibration

解析プログラム: HT-GPC (Ver. 1.0)

#### 【0014】

上記(4)において、分子量( $M_w$ )が1万以下の成分量が、5重量%を超えると、成形体のべたつき、表面性状の悪化の原因となる。この成分量は、好ましくは、3重量%以下であり、より好ましくは、2重量%以下である。

尚、分子量( $M_w$ )1万以下の成分量とは、GPC曲線における分子量( $M_w$ )が1万以下の成分量を意味している。



## 【0015】

本発明の変性プロピレン系重合体は、好ましくは、下記(5)～(6)を満たす。

(5) 未反応の変性剤の含有量が、分析限界値以下

(6) 融点が、145～170℃

## 【0016】

上記(5)において、未反応の変性剤の含有量は、以下の操作により求めることができる。

本発明の変性重合体を、パラキシレンに溶解後、アセトン中に沈殿析出させ、未反応の変性剤を完全に除去する操作を行なう。この操作を合計5回繰返し、変性重合体中の極性基部の含有量を上記の方法で定量する。この定量値を、未反応の変性剤を含まない変性重合体中の変性剤の含有量とする(溶媒精製法)。

未反応の変性剤の含有量が分析限界値以下とは、変性重合体中の変性剤の含有量が、上記定量値の分析誤差範囲内にあることを意味している。

## 【0017】

上記(6)において、融点が、145℃未満になると、単独又は他の樹脂やフィラーと組み合わせて用いる場合共に、耐熱性の低下を引き起こす場合がある。融点は、より好ましくは、155～170℃である。

尚、融点は、例えば、示差走査熱量計(DSC)を用い、試料を窒素気流下220℃で3分間熔融した後、10℃/分で25℃まで降温し、25℃で3分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱曲線のピークトップとして求めることができる。

## 【0018】

このような変性重合体は、原料プロピレン系重合体、ラジカル開始剤、エチレン性二重結合及び極性基を同一分子内に含む化合物(変性剤)を配合し、原料プロピレン系重合体の融点以上、180℃未満の温度で熔融混練することにより製造することができる。

## 【0019】

原料プロピレン系重合体としては、例えば、プロピレンホモ重合体、プロピレ

ンと  $\alpha$ -オレフィン（例えば、エチレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等）とのランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体、及びこれらの混合物が挙げられる。このうち、好ましくは、プロピレンホモ重合体である。

#### 【0020】

原料プロピレン系重合体は、135℃、テトラリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、好ましくは、3 dl/g以上であり、より好ましくは、4~10 dl/gである。3 dl/g未満になると、極性基含有量が低下（0.10以下）又は分子量が低下（ $\eta < 0.8$ ）する場合がある。

#### 【0021】

原料プロピレン系重合体は、好ましくは、下記（1）～（3）を満たす。

- （1）沸騰ヘプタン可溶成分量が、分析限界値以下
- （2）分子量分布（ $M_w/M_n$ ）が、5以下
- （3）分子量（ $M_w$ ）が100万以上の成分量が、25重量%以上

#### 【0022】

上記（1）において、沸騰ヘプタン可溶成分量が、分析限界値以下とは、原料重合体10.000 gを5回ソックスレー抽出して得られた抽出残重合体量が、 $10 \pm 0.002$  gの範囲にあることを意味する（実質的に分析限界値以下である。）

#### 【0023】

上記（2）において、分子量分布（ $M_w/M_n$ ）が、5を超えると、変性重合体中の分子量（ $M_w$ ）が1万以下の成分量が、5重量%を超えて副生する可能性が大きい。分子量分布は、5以下であれば特に制限されないが、より好ましくは、3~5である。

尚、この分子量分布は、変性重合体の分子量分布と同様にして算出することができる。

#### 【0024】

上記（3）において、分子量（ $M_w$ ）が100万以上の成分量が、25重量%未満になると、極性基の含有量が低下する場合がある。この成分量は、25重

量%であれば特に制限されないが、より好ましくは、25～50重量%である。

尚、分子量 (Mw) が100万以上の成分量とは、GPC曲線における分子量 (Mw) が100万以上の成分量を意味している。

#### 【0025】

ラジカル開始剤としては、ブチルペルオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス (t-ブチルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ベンゾイルペルオキシド、ジクロルベンゾイルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、t-ブチルペルアセテート、t-ブチルペルジエチルアセテート、t-ブチルペルイソブチレート、t-ブチルペルsec-オクトエート、t-ブチルペルピバレート、クミルペルピバレート、t-ブチルペルベンゾエート、t-ブチルペルフェニルアセテート、t-ブチルクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、1, 1-ジ-t-ブチルペルオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ジ-t-ブチルペルオキシシクロヘキサン、2, 2-ジ (t-ブチルペルオキシ) ブタン、ラウロイルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ペルオキシベンゾエート) ヘキシ-3, 1, 3-ビス (t-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン、1, 4-ビス (t-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルペルオキシ) ヘキシ-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルペルオキシ) ヘキサン、2, 4, 4-トリメチルベンチル-2-ヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、4, 4-ジ-t-ブチルペルオキシバレリクアシッド-n-ブチルエステル、ジ-t-ブチルペルオキシヘキサヒドロフタレート、ジ-t-ブチルペルオキシアゼレート、t-ブチルペルオキシ-3, 3, 5-トリメチルヘキソエート、t-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、サクシニクアシッドペルオキシド及びビニルトリス- (t-ブチルペルオキシ) シラン等が挙げられる。このうち、好ましくは、1, 3-ビス (t-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルペルオキシ) ヘキシ-3、ジクミルペルオキシド、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス (t-ブチルペルオキシ) ジイソプロピルベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルペルオキシ) ヘキサンである。これらは、一種単独で用いてもよく、

また、二種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0026】

変性剤に含まれる極性基としては、例えば、カルボン酸基、カルボン酸無水物基、カルボン酸エステル基、カルボン酸ハライド基、カルボン酸アミド基、カルボン酸イミド基、カルボン酸塩基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、スルホン酸塩化物基、スルホン酸アミド基、スルホン酸塩基、エポキシ基、アミノ基、オキサゾリン基等が挙げられる。このうち、好ましくは、カルボン酸基及びカルボン酸無水物基である。

【0027】

本発明で用いる変性剤は特に制限されないが、好ましくは、上記の極性基を含む不飽和カルボン酸及び／又はその誘導体である。

不飽和カルボン酸又はその誘導体としては、例えば、不飽和モノ若しくはジカルボン酸、又はこれらの誘導体が挙げられる。これらの誘導体としては、具体的には、カルボン酸の無水物、エステル、ハライド、アミド、イミド及び塩等が挙げられる。このうち、好ましくは、不飽和ジカルボン酸又はその無水物である。

【0028】

不飽和モノ又はジカルボン酸の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、エンドービスクロ〔2. 2. 1〕-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸（エンディック酸）、フマル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ナジック酸等が挙げられる。

【0029】

不飽和カルボン酸の誘導体の具体例としては、塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水エンディック酸、アクリル酸メチル、アクリル酸アミド、メタクリル酸メチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸アミド、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、無水ナジック酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸モノメチル、フマル酸ジメチル等が挙げられる。

【0030】

これら不飽和カルボン酸又はその誘導体のうち、好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸及びマレイン酸無水物であり、より好ましくは、マレイン酸無水物で

ある。これらは、一種単独で用いてもよく、また、二種類以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0031】

変性重合体の製造時には、ラジカル開始剤は、原料重合体100重量部に対して、好ましくは、0.1～5重量部、より好ましくは、0.5～2重量部配合される。配合量が0.1重量部未満になると、極性基含有量が低下する場合がある。一方、5重量部を超えると、分子量が低下し、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が2.5以下になる場合がある。

#### 【0032】

また、変性剤は、好ましくは、1.5～10重量部、より好ましくは、3～6重量部配合される。配合量が1.5重量部未満になると、極性基含有量が低下する場合がある。一方、10重量部を超えると、未反応の変性剤の残留が多くなりかつ、生産安定性が低下する。さらに製品の色相も大幅に悪化する場合がある。

#### 【0033】

各成分の配合方法としては特に限定はなく、例えば、ドライブレンド法を挙げることができる。配合後は、例えば、図1に示す二軸押出機を用いて、原料重合体の融点以上、180℃未満の温度で溶融混練することができる。溶融混練時には、好ましくは、二軸押出機シリンダーのホッパー下部1から可塑化ゾーン直前部2までの樹脂温度を、150℃以下の温度とし、シリンダーの可塑化ゾーン3及び4からダイス5までの樹脂温度を、原料重合体の融点以上、180℃未満の温度とする。このとき、ホッパー下部1の樹脂温度は、変性剤の飛散を防ぐため、好ましくは、130℃以下、より好ましくは、100℃以下、特に好ましくは、常温～60℃とする。

溶融混練温度を180℃以上にすると、変性重合体の極性基部の含有量が上記範囲に入るように原料重合体を変性させたとき、分子量分布が、2.5以下と狭くなり易い。尚、溶融混練温度とは、二軸押出機のシリンダーで、最も高温部の温度を意味し、図1では、ダイス5からシリンダーの可塑化ゾーン3及び4の間の温度を意味する。

#### 【0034】

熔融混練（滞留）時間は、好ましくは、10～120秒である。

熔融混練時には、不活性ガス雰囲気下におくことが好ましい。このとき、スチームを添加したり、減圧下揮発分を除去してもよい。

成形機としては、単軸押出機、二軸押出機等が使用される。

二軸押出機としては、20mmラボプラスミル、35mmTEM（東芝機械製二軸押出機）等が挙げられる。

#### 【0035】

このような方法で変性プロピレン系重合体を製造すれば、製造原料に超高分子量の重合体を用いる必要がない。また、製造原料等の分解倍率が小さいため、製造時の生産安定性やコストダウンが図れる。さらに、ラジカル発生剤の（過酸化物）の使用量が低減できるため、変性重合体の色相改良も期待できる。

#### 【0036】

本発明の変性プロピレン系重合体は、分子量が高く、原料重合体の特性を保持しているため、フィルムや成形体として使用することができる。また、未反応の変性剤を殆ど含有せず、低分子量体の含有量も少ないため、低分子量体のブリードアウトが少ない。従って、フィルム等のブリードアウトが問題となる用途にも使用することができる。

本発明の変性プロピレン系重合体は、これらの特性に加え、極性基部の含有量が多く、分子量分布が広いという特性も有しているため、ポリオレフィン系ナノコンポジットの製造材料として好適である。本発明の変性重合体であれば、ナノコンポジットの製造時に多量に配合しても、物性の低下を著しく抑制することができる。

#### 【0037】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

尚、変性プロピレン重合体の極性基部の含有量、極限粘度 $[\eta]_A$ 、分子量分布 $(M_w/M_n)$ 、分子量 $(M_w)$ が1万以下の成分量（LP量）、及び変性プロピレン重合体の原料プロピレン重合体の極限粘度 $[\eta]_S$ 、融点は、上記の方

法、装置及び条件で測定した。

また、試験例で用いたプロピレン系重合体（A-1 及び A-2）のメルトフローレート（M. I.）は、JIS-K7210 に準拠し、樹脂温：230℃、荷重：2.16 kg で測定した。

### 【0038】

#### 製造例 1

##### [原料プロピレン重合体の合成]

##### (1) 予備重合触媒成分の調製

内容積 0.5 リットルの攪拌機付きの三つ口フラスコを窒素ガスで置換した後、脱水処理したヘプタン：400 ミリリットル、ジエチルアルミニウムクロライド：18 グラム、市販のソルベー型三塩化チタン触媒（東ソー・ファインケム社製）：2 g を加えた。内温を 20℃ に保持し、攪拌しながらプロピレンを導入した。80 分後、攪拌を停止し、固体触媒 1 g 当たり 0.8 g のプロピレンが重合した予備重合触媒成分を得た。

### 【0039】

##### (2) 原料プロピレン重合体の合成

内容積 10 リットルの攪拌機付きステンレス製オートクレーブを十分乾燥し、窒素置換の後、脱水処理したヘプタン：6 リットルを加え、系内の窒素をプロピレンで置換した。その後、水素：0.06 MPa G を加え、攪拌しながらプロピレンを導入した。内温：65℃、プロピレン圧力：0.75 MPa G に系内が安定した後、上記（1）で調製した予備重合触媒成分を、固体触媒換算で 0.5 g 含んだヘプタンスラリー：50 ミリリットルを加え、プロピレンを連続的に供給しながら 65℃ で 1.5 時間重合を行なった。

次に、内温を 50℃ として攪拌を弱め、脱圧を行なった。その後、水素：0.04 MPa G を加え、攪拌しながらプロピレンを導入した。内温：50℃、プロピレン圧力 0.75 MPa G でプロピレンを連続的に供給しながら 50℃ で 6 時間重合を行なった。重合終了後、50 ミリリットルのメタノールを添加し降温、脱圧した。内容物を全量フィルター付きろ過槽へ移し 85℃ に昇温し固液分離した。さらに、85℃ のヘプタン 6 リットルで固体部を 2 回洗浄し真空乾燥して、

プロピレン重合体 2.1 kg を得た。この重合体の極限粘度 $[\eta]_S$ は、4.02 dl/g であり、融点は、162℃であった。また、固体触媒 1 g 当たりの触媒活性は、重合 7.5 時間で 4.2 kg/g-cat. · 7.5 hr であった。これと同一条件でプロピレン重合を繰り返し、得られた重合体を原料プロピレン重合体とした。

【0040】

#### 製造例 2

[原料プロピレン重合体の合成]

製造例 1 (2) において、1 段目及び 2 段目の水素圧を、それぞれ 0.03 MPa G 及び 0.025 MPa G に変えた以外は、製造例 1 と同様にして原料プロピレン系重合体を合成した。この重合体の極限粘度 $[\eta]_S$ は、6.05 dl/g であり、融点は、161℃であった。

【0041】

#### 製造例 3

[原料プロピレン重合体の合成]

##### (1) 固体触媒成分の調製

内容積 0.5 リットルの攪拌機付きの三つ口フラスコを窒素ガスで置換した後、脱水処理したオクタンを 60 ミリリットル、ジエトキシマグネシウム 16 g を加えた。40℃に加熱し、四塩化ケイ素 2.4 ミリリットルを加えて 20 分間攪拌した後、フタル酸ジブチル 1.6 ミリリットルを添加した。この溶液を 80℃まで昇温し、引き続き、四塩化チタンを 77 ミリリットル滴下し、内温 125℃で、2 時間攪拌して接触操作を行った。その後、攪拌を停止して固体を沈降させ、上澄みを抜き出した。100 ミリリットルの脱水オクタンを加え、攪拌しながら 125℃まで昇温し、1 分間保持した後、攪拌を停止して固体を沈降させ、上澄みを抜き出した。この洗浄操作を 7 回繰り返した。さらに、四塩化チタンを 122 ミリリットル加え、内温 125℃で、2 時間攪拌して 2 回目の接触操作を行った。その後、上記の 125℃の脱水オクタンによる洗浄を 6 回繰り返し、固体触媒成分を得た。

【0042】



## (2) 予備重合触媒成分の調製

内容積 0.5 リットルの攪拌機付きの三口フラスコを窒素ガスで置換した後、脱水処理したヘプタンを 400 ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム 2.5 ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン 2.5 ミリモル、上記 (1) で調製した固体触媒成分 4 g を加えた。室温下、攪拌しながらプロピレンを導入した。1 時間後、攪拌を停止し結果的に固体触媒 1 g 当たり 4 g のプロピレンが重合した予備重合触媒成分を得た。

### 【0043】

## (3) 原料プロピレン重合体の合成

内容積 10 リットルの攪拌機付きステンレス製オートクレーブを十分乾燥し、窒素置換の後、脱水処理したヘプタン 6 リットル、トリエチルアルミニウム 12.5 ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン 0.3 ミリモルを加えた。ここに、系内の窒素をプロピレンで置換した後に、攪拌しながらプロピレンを導入した。内温 80℃、全圧 0.8 MPa に系内が安定した後、上記 (2) で調製した予備重合触媒成分を Ti 原子換算で 0.08 ミリモルを含んだヘプタンスラリー 50 ミリリットルを加え、プロピレンを連続的に供給しながら 80℃ で 3 時間重合を行った。

重合終了後、50 ミリリットルのメタノールを添加し、降温、脱圧した。内容物を全量フィルター付きろ過槽へ移し、85℃ に昇温して固液分離した。さらに、85℃ のヘプタン 6 リットルで固体部を 2 回洗浄し真空乾燥して、プロピレン重合体 2.5 kg を得た。この重合体の極限粘度 $[\eta]_S$ は、7.65 dl/g であり、融点は、164℃ であった。また、固体触媒 1 g 当たりの触媒活性は、重合 3 時間で 9.8 kg/g-cat.・3 hr であった。これと同一条件でプロピレン重合を繰り返し、得られた重合体を原料プロピレン重合体とした。

### 【0044】

#### 実施例 1

製造例 1 で合成した原料プロピレン重合体：100 重量部に、無水マレイン酸：5 重量部、及びパーカドックス 14-40C（商品名、1,3-ビス-（*t*-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン／炭酸カルシウム：40/60（重量

比)、化薬アクゾ社製) : 2.5重量部をドライブレンドし、35ミリの二軸押出機を用いて熔融混練した。熔融混練時の二軸押出機の温度は、ホッパー下部 : 40℃、可塑化ゾーン直前部 : 120℃、可塑化ゾーン : 170℃、ダイス : 180℃とした。尚、これら各部分は、図1の参照番号を付した部分に対応する。

得られたペレット状サンプル : 100重量部にアセトン : 50重量部、ヘプタン : 50重量部を加え、85℃で2時間加熱攪拌した(耐圧容器中で実施)。同操作終了後、金網で、ペレットを回収し、これを、100重量部のアセトン中に15時間浸漬した。その後、金網でペレットを回収し、風乾した後、80℃で6時間、130℃で6時間、真空乾燥して、無水マレイン酸変性プロピレン重合体を得た。物性値を表1に示す。

#### 【0045】

##### 実施例2

実施例1において、パーカドックス14-40Cの配合量を1.5重量部に変えた以外は、実施例1と同様にして無水マレイン酸変性プロピレン重合体を合成した。重合体の物性値を表1に示す。物性値を表1に示す。

#### 【0046】

##### 実施例3

実施例1において、製造例1で合成した原料プロピレン重合体の代わりに、製造例2で合成した原料プロピレン系重合体を用いた以外は、実施例1と同様にして無水マレイン酸変性プロピレン重合体を合成した。物性値を表1に示す。

#### 【0047】

##### 比較例1

製造例3で合成した原料プロピレン重合体 : 100重量部に、無水マレイン酸 : 1重量部、及びカヤブチルB(商品名、t-ブチルペルオキシベンゾエート、化薬アクゾ社製) : 1重量部をドライブレンドし、35ミリの二軸押出機を用いて熔融混練した。熔融混練時の二軸押出機の温度は、ホッパー下部、可塑化ゾーン直前部、可塑化ゾーン、ダイスの全てを210℃とした。

得られたペレット状サンプル : 100重量部にアセトン : 50重量部、ヘプタン : 50重量部を加え、85℃で2時間加熱攪拌した(耐圧容器中で実施)。同

操作終了後、金網で、ペレットを回収し、これを、100重量部のアセトン中に15時間浸漬した。その後、金網でペレットを回収し、風乾した後、80℃で6時間、130℃で6時間、真空乾燥して、無水マレイン酸変性プロピレン重合体を得た。物性値を表1に示す。

**【0048】**

## 比較例 2

製造例3で合成した原料プロピレン重合体：100重量部に、無水マレイン酸：5重量部、及びパーカドックス14-40C：5重量部をドライブレンドし、35ミリの二軸押出機を用い、比較例1と同様の温度条件で熔融混練した。得られたペレット状サンプル：100重量部にアセトン：50重量部、ヘプタン：50重量部を加え、85℃で2時間加熱攪拌した（耐圧容器中で実施）。同操作終了後、金網で、ペレットを回収し、これを、100重量部のアセトン中に15時間浸漬した。その後、金網でペレットを回収し、風乾した後、80℃で6時間、130℃で6時間、真空乾燥して、無水マレイン酸変性プロピレン重合体を得た。物性値を表1に示す。

**【0049】**

【表 1】

項目	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
極性基部の含有量	ミリモル/g	0.15	0.13	0.20	0.08	0.10
$[\eta]_A$	dl/g	0.86	1.18	1.21	0.70	0.72
Mw/Mn	—	3.2	3.4	3.5	1.9	1.9
LP量	重量%	2.6	1.4	2.7	2.3	2.0
$[\eta]_A/[\eta]_S$	—	0.21	0.29	0.30	0.09	0.09
変性重合体						

## 【0050】

試験例 1～7 及び比較試験例 1～4

〔ポリプロピレン樹脂組成物の調製〕

以下に示すプロピレン系重合体 (A)、変性プロピレン重合体 (B) 及び有機化層状粘度鉱物 (C) を、表 2 に示す配合割合でブレンドした後、二軸押出機を用い、230℃で熔融混練してポリプロピレン樹脂組成物を調製した。

## 【0051】

プロピレン系重合体 (A) としては、下記 A-1 及び A-2 を用いた。

A-1: プロピレン-エチレンブロック共重合体 (J 784 H (商品名)、出光石油化学製、共重合部量: 12 重量%、M. I.: 10 g/10 分)

A-2: プロピレンホモ重合体 (J 3000 GP (商品名)、出光石油化学製、M. I.: 30 g/10 分)

【0052】

変性プロピレン重合体 (B) としては、下記 B-1 ~ B-7 を用いた。

B-1: 実施例 1 で合成した無水マレイン酸変性プロピレン重合体

B-2: 実施例 2 で合成した無水マレイン酸変性プロピレン重合体

B-3: 実施例 3 で合成した無水マレイン酸変性プロピレン重合体

B-4: 市販の無水マレイン酸変性プロピレン重合体 (ポリボンド 3200 (商品名)、クロンプトン社製、極性基部の含有量: 0.048 ミリモル/g、 $[\eta]_A$ : 0.76 dl/g、 $M_w/M_n$ : 2.4、LP 量: 4.0 重量%)

B-5: 市販の無水マレイン酸変性プロピレン重合体 (ユーメックス 1010 (商品名)、三洋化成社製、極性基部の含有量: 0.43 ミリモル/g、 $[\eta]_A$ : 0.19 dl/g、 $M_w/M_n$ : 4.1、LP 量: 43.5 重量%)

B-6: 比較例 1 で合成した無水マレイン酸変性プロピレン重合体

B-7: 比較例 1 で合成した無水マレイン酸変性プロピレン重合体

【0053】

有機化層状粘度鉱物 (C) としては、下記 C-1 及び C-2 を用いた。

C-1: モンモリロナイト (クニピア F (商品名)、クニミネ工業社製、有機アンモニウム塩: 40 重量%)

C-2: 膨潤性合成雲母 (ソマシフ (商品名)、コープケミカル社製、有機アンモニウム塩: 30 重量%)

【0054】

[物性評価]

得られたポリプロピレン樹脂組成物について、下記 (1) ~ (3) の物性を評

価した。評価結果を表 2 に示す。

- (1) 曲げ弾性率：J I S K 7 2 0 3 に準拠
- (2) アイゾッド衝撃強度：J I S K 7 1 1 0 に準拠（2 3 ℃、ノッチ付）
- (3) 熱変形温度：J I S K 7 2 0 7 に準拠

【0 0 5 5】

【表 2】

項目	単位	試験例 1	試験例 2	試験例 3	試験例 4	試験例 5	試験例 6	試験例 7	比較試験例 1	比較試験例 2	比較試験例 3	比較試験例 4
成分 A	種類	—	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-1	A-1	A-1	A-1	A-1
	配合量	重量部	65	65	65	50	65	65	65	65	65	50
成分 B	種類	—	B-1	B-2	B-3	B-1	B-1	B-1	B-4	B-5	B-6	B-7
	配合量	重量部	30	30	30	50	30	30	30	30	30	50
成分 C	種類	—	C-1	C-1	C-1	C-1	C-1	C-2	C-1	C-1	C-1	C-1
	配合量	重量部	8	8	8	8	8	7	8	8	8	8
物性値	曲げ弾性率	MPa	2710	2680	2620	2960	4340	3450	1880	2410	2240	2330
	アイゾッド衝撃強度	KJ/m <sup>2</sup>	5.4	6.5	7.1	4.6	3.1	4.9	5.0	1.9	4.2	2.8
	熱変形温度	℃	138	135	132	134	140	140	124	109	128	129

【 0 0 5 6 】

比較試験例の組成物は、本発明の要件を満たす変性重合体を用いていなかったため、試験例の組成物に比べて物性値が低かった。

【0057】

【発明の効果】

本発明によれば、樹脂特性に優れ、物性に悪影響を及ぼす低分子量体が殆ど副生されない変性プロピレン系重合体及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

二軸押出機の模式図である。

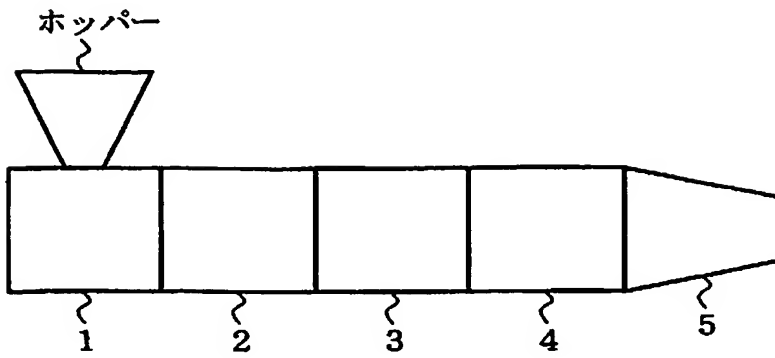
【符号の説明】

- 1 ホッパー下部
- 2 可塑化ゾーン直前部
- 3、4 可塑化ゾーン
- 5 ダイス



【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 樹脂特性に優れ、物性に悪影響を及ぼす低分子量体が殆ど副生されない変性プロピレン系重合体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 下記(1)～(4)を満たす変性プロピレン系重合体。

(1) エチレン性二重結合及び極性基を同一分子内に含む化合物に由来する極性基の含有量が、0.10～0.30ミリモル/g

(2) 135℃、テトラリン中で測定した極限粘度 ( $[\eta]_A$ ) が、0.8～3.0 dl/g

(3) 分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が、2.5超

(4) 分子量 ( $M_w$ ) が1万以下の成分量が、5重量%以下

この変性プロピレン系重合体は、ポリオレフィン系ナノコンポジットの製造材料として好適である。

【選択図】 図1

特願 2002-263087

出願人履歴情報

識別番号

[000183657]

1. 変更年月日

2000年 6月30日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都墨田区横網一丁目6番1号

氏 名

出光石油化学株式会社